

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-055414

(43)Date of publication of application : 20.02.2002

(51)Int.Cl.

G03C 1/79
B32B 27/10
B41M 5/00
B41M 5/38
G03C 1/775
// D21H 25/04
D21H 27/30

(21)Application number : 2000-240517

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 09.08.2000

(72)Inventor : SATO TATSUYA
KAJI HIROO

(54) BASE FOR IMAGE MATERIAL AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a base for an image material which is extremely outstanding in image quality, is bulky and is excellent in rigidity (stiffness) and a method of manufacturing the same.

SOLUTION: Base paper is subjected to smoothing treatment by using a long nip calender treating device consisting of a heated metallic roll and a shoe roll and is further subjected to smoothing treatment by combining the long nip calender treating device and a hard nip calender treating device consisting of a metallic roll and a metallic roll, by which the base for the image material having the bulkiness and rigidity (stiffness) while having the excellent image quality may be obtained.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-55414
(P2002-55414A)

(43) 公開日 平成14年2月20日 (2002. 2. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース* (参考)
G 0 3 C	1/79	G 0 3 C 1/79	2 H 0 2 3
B 3 2 B	27/10	B 3 2 B 27/10	2 H 0 8 6
B 4 1 M	5/00	B 4 1 M 5/00	B 2 H 1 1 1
	5/38	G 0 3 C 1/775	4 F 1 0 0
G 0 3 C	1/775	D 2 1 H 25/04	4 L 0 6 6
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-240517(P2000-240517)

(22) 出願日 平成12年8月9日 (2000. 8. 9)

(71) 出願人 000003980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 佐藤 達也

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72) 発明者 鍛冶 裕夫

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

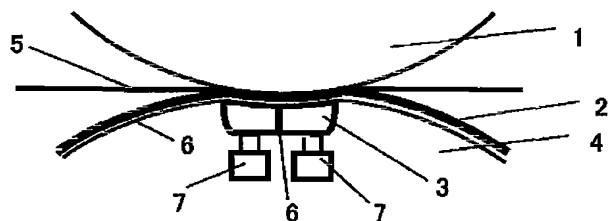
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像材料用支持体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】面質が極めて優れ、かつ、嵩高で剛度（こわさ）に優れた画像材料用支持体およびその製造方法を提供する。

【解決手段】基紙を、加熱された金属ロールとシューロールから成るロングニップカレンダー処理装置を用いて平滑化処理すること、さらに、ロングニップカレンダー処理装置と金属ロールと金属ロールから成るハードニップカレンダー処理装置を組み合わせる平滑化処理すること、面質に優れながら、かつ、嵩高で剛度（こわさ）にも優れた画像材料用支持体を得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基紙の両面を熱可塑性樹脂により被覆した画像材料用支持体の製造方法において、該基紙を加熱された金属ロールとシューロールから成るロングニップカレンダー処理装置により平滑化処理をすることを特徴とする画像材料用支持体の製造方法。

【請求項2】 基紙の両面を熱可塑性樹脂により被覆した画像材料用支持体の製造方法において、該基紙を加熱された金属ロールとシューロールから成るロングニップカレンダー処理装置により平滑化処理をするとともに、基紙の密度を $0.75 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ に調節することを特徴とする画像材料用支持体の製造方法。

【請求項3】 該基紙を金属ロールと金属ロールから成るハードニップカレンダー処理装置と、加熱された金属ロールとシューロールから成るロングニップカレンダー処理装置を組み合わせる平滑化処理することを特徴とする請求項1または2記載の画像材料用支持体の製造方法。

【請求項4】 該基紙を金属ロールと金属ロールから成るハードニップカレンダー処理装置で平滑化処理をした後、加熱された金属ロールとシューロールから成るロングニップカレンダー処理装置で平滑化処理をすることを特徴とする請求項1、2または3記載の画像材料用支持体の製造方法。

【請求項5】 基紙のオモテ面に加熱された金属ロールが接触してなすことを特徴とする請求項1、2、3または4記載の画像材料用支持体の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5に記載された製造方法によって製造されたことを特徴とする画像材料用支持体。

【請求項7】 基紙の両面を熱可塑性樹脂により被覆した画像材料用支持体であって、該基紙の密度が $0.75 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ で、かつ、熱可塑性樹脂により被覆された熱可塑性樹脂被覆紙のオモテ面の表面粗さが $0.14 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項6記載の画像材料用支持体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、画像材料用支持体およびその製造方法に関するものである。更に詳しくは、基紙の両面に耐水性被覆層を設けた画像材料用支持体に画像形成層を設けた画像材料、例えば印画紙の面質を著しく向上させ、嵩高で剛度（こわさ）の高い画像材料用支持体およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】画像材料用支持体、殊に代表的な画像材料用支持体である写真材料用支持体を用いた多層ハログゲン化銀カラー写真材料（単に、印画紙と呼称することがある）のプリント画像において、均一な光沢性を有して美しく見え、かつ、剛度が高く取り扱いの際に十分な質感を感じ取られる支持体程ユーザーを満足させるものは

ない。近年、印画紙の需要が高まるにつれて、この要望は益々盛んになり、メーカーもこの対応に注力しているのが現状である。

【0003】プリント画像の出来映えに最も大きく影響を与える因子の一つとして、画像材料用支持体の面質が挙げられる。勿論メーカーは、従来から画像材料用支持体の面質向上に努力してきてはいるが、最近の厳しい価格低下に対応すべく、生産性の向上とコストダウン、更に加えて環境問題への配慮などから、面質に悪影響を及ぼすことは解っていないながらも、生産性を高めるため増速対応を採らざるを得ず、また、コストダウンについては基紙の低坪量化、更に環境問題に対しては耐水性被覆層の減量化など、いずれも面質の悪化する状況の下で、従来に勝る面質向上を得るという課題に注力せざるを得ないのが実状である。

【0004】これまでに、面質向上の課題は、画像材料用支持体基紙の内添薬品処方やサイズプレスで代表される表面処理などによる各種の改良方法が多数開示されているが、装置的な改良としては、例えば、特開昭61-284762号公報は、長網抄紙機の紙匹を形成するワイヤーと、その上から紙匹を挟むように無端の上部ワイヤーを設けた2枚ワイヤー抄紙機、いわゆるハイブリッドフォーマータイプの抄紙機での写真材料用支持体の製造方法を開示している。該公報に開示の技術を用いることで、ワイヤー上での湿紙の脱水性は、従来の長網抄紙機に較べて良化し増速が可能となった。また、地合も長網抄紙機に較べて良化するものの、その改良効果は充分ではなかった。

【0005】一方、「面質」といった課題に加えて、印画紙に関しては、一連の写真処理工程を経た後、印画紙を複数枚に束ねたり、仕分けたりするといった加工適性、更には手で持った時の風合いといった観点から、適度な剛度（こわさ）やコシが必要とされる。

【0006】最近になって、上記のように抄紙機の改良や紙匹を形成するワイヤー上での面質向上の他に、ウェットパート以降での面質改良を目的とした技術が、例えば、特許第2645887号公報に開示されている。それによると、原紙の両面をポリオレフィンにより被覆した写真材料用支持体において、金属ロールと合成樹脂ロールから成るカレンダー処理装置で平滑化処理を行った後、更に金属ロールと金属ロールから成るハードニップカレンダーで平滑化処理を行った原紙を使用した写真材料用支持体は、平滑性が優れている旨、記載されている。しかしながら、この方法では、写真材料用支持体ひいては乳剤塗布後の印画紙の面質を十分満足させる程に平滑性を付与させると、印画紙の適度な剛度が失われてしまう好ましくない問題が増大する。

【0007】また、特許第2983594号公報には、原紙の両面にポリオレフィン樹脂層を設けてなる写真印画紙用支持体の製法において、前記原紙に、加熱された

金属ロールと弾性ロールとから成るソフトカレンダー処理装置における金属ロールの温度が $150^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、線圧が $80\sim 250\text{Kg/cm}$ の条件下でカレンダー処理することによって、平滑度が良好で、剛度の低下もなく、嵩の高い写真印画紙用支持体を得られる旨、開示されている。しかしながら、この方法によっても、加熱された金属ロールと弾性ロールとから成るソフトカレンダー処理であるが故に、適度な剛度を維持しつつ、十分満足すべき面質を具備した写真材料用支持体は得られない。

【0008】上記のとおり、画像材料用支持体、殊に代表的な画像材料用支持体である写真材料用支持体に用いられる基紙の面質と適度な剛度（こわさ）やコシといった相反する二つの特性を総合的に改良したものはなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、基紙の両面に熱可塑性被覆層を設けた画像材料用支持体、殊に写真材料用支持体において、基紙の面質ひいては印画紙の面質を著しく向上させ、かつ、嵩高で剛度（こわさ）やコシの高い画像材料用支持体およびその製造方法を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の欠点を解決すべく鋭意検討した結果、本発明の画像材料用支持体およびその製造方法を発明するに至った。すなわち、

【0011】1. 本発明は、基紙の両面を熱可塑性樹脂により被覆した画像材料用支持体の製造方法において、該基紙を加熱された金属ロールとシューロールから成るロングニップカレンダー処理装置により平滑化処理をすることを特徴とする画像材料用支持体の製造方法の発明である。

【0012】2. 上記の発明1において、該基紙を加熱された金属ロールとシューロールから成るロングニップカレンダー処理装置により平滑化処理を施すとともに、基紙の密度を $0.75\sim 0.95\text{g/cm}^3$ に調節することを特徴とする画像材料用支持体の製造方法の発明である。

【0013】3. 上記の発明1および2において、該基紙を金属ロールと金属ロールから成るハードニップカレンダー処理装置と、加熱された金属ロールとシューロールから成るロングニップカレンダー処理装置を組み合わせる平滑化処理をすることを特徴とする画像材料用支持体の製造方法の発明である。

【0014】4. 上記の発明1、2および3において、該基紙を金属ロールと金属ロールから成るハードニップカレンダー処理装置で平滑化処理を施した後、加熱された金属ロールとシューロールから成るロングニップカレンダー処理装置で平滑化処理を施すことを特徴とする画

像材料用支持体の製造方法の発明である。

【0015】5. 上記の発明1、2、3および4において、基紙のオモテ面に加熱された金属ロールが接触して平滑化処理されることを特徴とする画像材料用支持体の製造方法の発明である。

【0016】6. 本発明は、上記の1～5に記載された製造方法によって製造されたことを特徴とする画像材料用支持体の発明である。

【0017】7. 本発明は、基紙の両面を熱可塑性樹脂により被覆した画像材料用支持体であって、該基紙の密度が $0.75\sim 0.95\text{g/cm}^3$ で、かつ、熱可塑性樹脂により被覆された熱可塑性樹脂被覆紙の表面の表面粗さが $0.14\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする6に記載の画像材料用支持体の発明である。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の画像材料用支持体およびその製造方法について、詳細に説明する。

【0019】本発明者らは、画像材料用支持体、殊に代表的な画像材料用支持体である写真材料用支持体において、その面質を著しく向上させ、かつ、嵩高で剛度（こわさ）やコシのある画像材料用支持体およびその製造方法を提供することに成功したものである。

【0020】通常、代表的な画像材料用支持体である写真材料用支持体は、基紙の画像形成層を設ける側（オモテ側）およびその反対側（ウラ側）が、耐水性被覆層、例えば熱可塑性樹脂を含む樹脂層で被覆される。その後、画像形成層を設ける側には多層ハロゲン化銀カラー写真乳剤などが塗布されて印画紙が得られ、一連の写真処理工程を経てプリントが得られる。したがって、プリント画像の出来映えに最も影響を与える面質は、画像材料用支持体の面質であり、さらに高品位なプリント画像を得るためには、基紙の面質まで遡って改良されねばならない。基紙の面質が悪いと、当然画像材料用支持体の面質は悪化し、必然的に印画紙の面質も悪くなり、プリント画像の出来映えは、甚だ不満足なものしか得られないことになる。

【0021】本発明者らは、まず、従来の装置的な面での基紙に対する面質向上対策として、効果的であると考えられている金属ロール（加熱、加圧条件を付加する）と弾性ロール（合成樹脂ロール）とからなるソフトカレンダー処理について熟慮した結果、本発明に到ったものである。すなわち、この従来技術における最大の難点は、満足すべき面質を得ようとすればする程、他の重要特性の一つである嵩高でコシのある画像材料用支持体を得られなくなることである。

【0022】この問題点を解決する為に鋭意検討した結果、本発明者らは、カレンダー処理に用いられる金属ロールと共に使用されるこれまでの弾性ロールに限界があることをつきとめた。即ち、従来の金属ロールと弾性ロールとからなるソフトカレンダー処理におけるニップ幅

は、使用するロール径や弾性ロール被覆材料の硬度と被覆厚み、機械的強度の制約などにより、現実的にはせいぜい10mm程度であって、満足すべき面質を得ようとするれば、どうしても嵩高さや剛度(こわさ)やコシといった重要特性を犠牲にせざるを得ない。

【0023】そこで、従来の弾性ロールに代えて、長いニップ幅が実現可能なシューロールを用いてカレンダー処理を行ったところ、従来のカレンダー処理では同時に満足することができなかった平滑性、嵩高さ、剛度(こわさ)やコシをすべて満足する基紙を得ることを見出し本発明に至った。

【0024】本発明に用いられる、加熱された金属ロールとシューロールとからなるロングニップカレンダー処理を図1に基づいて説明すると、基紙5は加熱された金属ロール1とシューロール4との加圧状態の間を通過してカレンダー処理されるのであるが、シューロール4には、ロール外面に、走行する基紙5とともに併走する樹脂ベルト2がある。この樹脂ベルト2の内側には、シュー3を有しており、シュー3は本体中心軸に固定された加圧シリンダー7により加圧される。また、シュー3の中央部分から潤滑オイル6が圧入され、シュー3と該樹脂ベルト2との間で潤滑皮膜を形成して機械的摩擦を軽減する。このシュー3が該樹脂ベルト2を押し上げることで、対向する金属ロールとの間でシュー3の形状に従ったロングニップ部分ならびニップ圧力勾配を形成し、基紙5をカレンダー処理することとなる。

【0025】本発明の加熱された金属ロールとシューロールとから成るロングニップカレンダー装置を用いるカレンダー処理方法が、特に有効な理由として以下が考えられる。

【0026】本発明の方法によれば、通常のハードニップカレンダー装置や図2に示したソフトカレンダー装置に比べ、格段にニップ幅を広くできるためニップ滞在時間が著しく延長される。これにより、加熱された金属ロールと接触する基紙の受熱量が格段に高まる事となり、加熱ロールを有する通常のカレンダー装置を使用した場合を大きく上回って基紙が塑性変形を受けやすい状態が得られる。加えて、広いニップ幅のため低いニップ面圧でのカレンダー処理となるため、通常では避け得ない基紙の密度上昇が回避可能であり、特に熱と加圧力の影響を受けやすい基紙表面近傍が優先的に平滑化されるため、満足すべき面質と嵩高で剛度(こわさ)が高く、コシのある画像材料用支持体というこれまで相反する特性が両立できる。シューロールは、加熱された金属ロールとシューロールとからなるロングニップカレンダー処理において、ニップ幅が広くとれるシューロールであれば特に限定しないが、例えばオプティドウェルカレンダーの「SymBelロール」(バルメット社製)は、ニップ幅を最大270mmまで拡大させて使用可能なことから好適に用いられる。本発明に用いられる金属ロール

は、加熱可能なものであれば材質は特に限定しないが、鉄にクロムメッキなどを施した汎用の金属ロールを用いても差し支えない。

【0027】本発明の態様によれば、金属ロールとシューロールとから成るロングニップカレンダー装置におけるニップ幅は、シューロールの構造によるものの、通常約70mm程度、最大で270mmまでも拡大させることができる。この際、本発明においては、金属ロールは加熱されていることが必須条件であり、加熱温度は要求される画像材料用支持体によって一概には決められないが、通常120～230℃、好ましくは150～200℃である。

【0028】また、加熱された金属ロールとシューロールとから成るロングニップカレンダー処理後の基紙の密度は、0.75～0.95g/cm³であることが好ましい。密度が0.75未満であると、満足すべき面質は得にくく、また、密度が0.95を超えると、満足できる面質が得られるものの、嵩高で剛度(こわさ)やコシのある画像材料用支持体は得にくい。

【0029】また、本発明においては、基紙が金属ロールと金属ロールから成るハードニップカレンダー処理装置と、加熱された金属ロールとシューロールから成るロングニップカレンダー処理装置を組み合わせることで平滑化処理されることが好ましく、基紙が金属ロールと金属ロールから成るハードニップカレンダー処理装置で平滑化処理を施した後、加熱された金属ロールとシューロールから成るロングニップカレンダー処理装置で平滑化処理を施すことが更に好ましく、基紙が加熱された金属ロールとシューロールから成るロングニップカレンダー処理装置で平滑化処理がされる際に、基紙のオモテ面が金属ロールに接触して製造することが最も好ましい。

【0030】本発明においては、基紙の両面を熱可塑性樹脂により被覆した画像材料用支持体であって、該基紙の密度が0.75～0.95g/cm³で、かつ、熱可塑性樹脂により被覆された熱可塑性樹脂被覆紙の表面の表面粗さが0.14μm以下である画像材料用支持体は、特に写真印画紙用支持体として好適に用いられる。

【0031】また、上記基紙の両面に熱可塑性樹脂被覆層を設けてなる画像材料用支持体の画像形成層塗布面の中心面平均粗さ(SRa)値が0.14μm以下であることが好ましい。上記SRa値は画像材料用支持体の表面の、光沢に影響する微細な凹凸を表す指標であり、この値が0.14μmを超えると画像形成層塗布面の凹凸が大きいため、目的とする高品質感を与える光沢がえられず好ましくはない。なおこのSRa値は具体的には小坂研究所製三次元表面粗さ計を使用し、下記の条件で測定されたものである。カットオフ値0.8mm、X測定長さ20.8mm、Y送りピッチ0.5mm、測定本数16本。

【0032】本発明のロングニップカレンダー処理を行う前の基紙密度は、基紙を構成する原料パルプの選定や

混合比率、その叩解処理の程度、また抄紙製造条件などにより変化するものの、通常0.70~0.72 g/cm³に抄紙された後、密度を調節しながらカレンダー処理される。

【0033】本発明の平滑化処理において、ロングニップカレンダー処理すべき位置は、抄紙機のサイズプレス前後いずれでも、また、その両方でも良いが、サイズプレス後のアフタードライヤーを通過した後に設置された方が、サイズプレス塗布液の吸収による基紙の再膨潤によって生じる面質変化についても矯正が可能となるためより好ましい。また通常、アフタードライヤー後には、ハードニップカレンダーから成るマシンカレンダーや弾性ロールから成るソフトカレンダーが設置され、画像材料用支持体の基紙が処理され巻取られるが、これらをロングニップカレンダー設備に替えることが好ましく、また、該ロングニップカレンダーとハードニップカレンダーやソフトカレンダーとを組み合わせる平滑化処理でもよい。また、抄紙機で巻取られた基紙をオフマシンで処理してもよい。更に樹脂被覆する工程において、溶融押出塗工直前でカレンダー処理すると、処理後の時間経過に伴うもどりが少なくより効果的である。本発明における加熱された金属ロールは、画像形成層が塗布される側の面（通常オモテ面）に当てられる方法が好ましい。なお、本発明の平滑化処理方法は、必要により複数段処理としても良い。また必要によっては、本発明の特性を損なわない範囲であれば、加熱された金属ロールの代わりに加熱された弾性ロールとシューロールを組み合わせても良い。本発明において、平滑化処理される基紙の水分は画像形成層の塗布などに障害のでない範囲で、かつ、紙として品質が安定し得る最終水分を有すればよく、12%以下、好ましくは10%以下、更に好ましくは9%以下である。基紙の坪量は、要求される画像材料用支持体によって一概には決められないが、80~200 g/m²が一般的である。

【0035】本発明の実施に用いられる基紙は、通常の天然パルプを主成分とする天然パルプ紙が好ましい。また、天然パルプを主成分として合成パルプ、合成繊維とからなる混抄紙でもよい。それらの天然パルプとしては、特開昭58-37642号公報、特開昭60-67940号公報、特開昭60-69649号公報、特開昭61-35442号公報等に記載もしくは例示してあるような適切に選択された天然パルプを用いるのが有利である。天然パルプは、クラフトパルプ、サルファイトパルプ、ソーダパルプなどの各種の蒸解方法によるものを用いることができる。また、さらに、塩素、次亜塩素酸塩、二酸化塩素漂白の通常漂白処理並びにアルカリ抽出もしくはアルカリ処理、および必要に応じて過酸化水素、酸素、オゾンなどによる酸化漂白処理など、およびそれらの組み合わせ処理を施した針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、針葉樹広葉樹混合パルプの木材パルプが有利に

用いられ、特に画像材料支持体の基紙としては高い白色度を有するパルプが好適に用いられる。

【0036】本発明の実施に用いられる天然パルプを主成分とする基紙中には、紙料スラリー調製時に各種の添加剤を含有せしめることができる。サイズ剤として、脂肪酸金属塩あるいは脂肪酸、特公昭62-7534号公報に記載もしくは例示のアルキルケテンダイマー乳化物あるいはエポキシ化高級脂肪酸アミド、アルケニルまたはアルキルコハク酸無水物乳化物、ロジン誘導体等、乾燥紙力増強剤として、各種の澱粉類、アニオン性、カチオン性あるいは両性のポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、植物性ガラクトマンナン等、湿潤紙力増強剤として、ポリアミンポリアミドエピクロロヒドリン樹脂等、填料として、クレー、カオリン、炭酸カルシウム、酸化チタン等、定着剤として、塩化アルミニウム、硫酸バントス等の水溶性アルミニウム塩等、pH調節剤として、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、硫酸等、その他特開昭63-204251号公報、特開平1-266537号公報等に記載もしくは例示の着色顔料、着色染料、蛍光増白剤などを適宜組み合わせる含有せしめることができる。

【0037】また、本発明の実施に用いられる天然パルプを主成分とする基紙中あるいは基紙上には、各種の水溶性ポリマーもしくは親水性コロイドまたはラテックス、帯電防止剤、添加剤から成る組成物をサイズプレスもしくはタブサイズプレスあるいはブレード塗工、エアナイフ塗工などの塗工によって含有あるいは塗設せしめることができる。水溶性ポリマーもしくは親水性コロイドとして、特開平1-266537号公報に記載もしくは例示の澱粉系ポリマー、ポリビニルアルコール系ポリマー、ゼラチン系ポリマー、ポリアクリルアミド系ポリマー、セルロース系ポリマーなど、エマルジョン、ラテックス類として、石油樹脂エマルジョン、特開昭55-4027号公報、特開平1-108538号公報に記載もしくは例示のエチレンとアクリル酸（又はメタクリル酸）とを少なくとも構成要素とする共重合体のエマルジョンもしくはラテックス、スチレン-ブタジエン系、スチレン-アクリル系、酢酸ビニル-アクリル系、エチレン-酢酸ビニル系、ブタジエン-メチルメタクリレート系共重合体及びそれらのカルボキシ変性共重合体のエマルジョンもしくはラテックス等、帯電防止剤として、塩化ナトリウム、塩化カリウム等のアルカリ金属塩、塩化カルシウム、塩化バリウム等のアルカリ土類金属塩、コロイド状シリカ等のコロイド状金属酸化物、ポリスチレンスルホン酸塩等の有機帯電防止剤など、顔料として、クレー、カオリン、炭酸カルシウム、タルク、硫酸バリウム、酸化チタンなど、pH調節剤として、塩酸、リン酸、クエン酸、苛性ソーダなど、そのほか前記した着色顔料、着色染料、蛍光増白剤などの添加剤を適宜組み合わせる含有せしめるのが有利である。

【0038】本発明における画像材料用支持体の基紙の画像形成層を設ける側（通常オモテ側）は、熱可塑性樹脂を含む樹脂層で被覆される。また、基紙のウラ側は、熱可塑性樹脂樹脂を含む樹脂層で被覆されるのが好ましい。それらの熱可塑性樹脂樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂及びそれらの混合物などの樹脂が好ましく、中でも、溶融押し出しコーティング性の点から、前記したポリオレフィン樹脂あるいは／およびポリエステル樹脂が更に好ましく、ポリエチレン系樹脂が特に好ましい。

【0039】本発明の実施に好ましく用いられる表樹脂層用および裏樹脂層用のポリエチレン系樹脂としては、低密度ポリエチレン樹脂、中密度ポリエチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂、超低密度ポリエチレン樹脂、エチレンとプロピレン、ブチレン等の α -オレフィンとの共重合体、エチレンとアクリル酸、アクリル酸エチルエステル、無水マレイン酸等の共重合体またはグラフト共重合体である、いわゆるカルボキシ変性ポリエチレン樹脂等、またオートクレーブ型反応器、チューブラー型反応器等を用いた高圧ラジカル重合法によるポリエチレン系樹脂、メタロセン重合触媒を用いて重合製造したポリエチレン系樹脂、チーグラー法、フィリップス法等を用いた、メタロセン以外の金属触媒を用いて重合製造したポリエチレン系樹脂およびこれらの混合物をあげることが出来る。それらのポリエチレン系樹脂及び混合物としては、各種の密度、メルトフローレート（以下、JIS K 6760で規定されるメルトフローレートのことで単にMFRと略す）、分子量、分子量分布のものを単独にあるいは混合して使用できる。

【0040】本発明の実施に表樹脂層用及び裏樹脂層用に特に好ましく用いられるメタロセン重合触媒を用いて重合製造したポリエチレン系樹脂としては、特表平3-502710号公報、特開昭60-35006号公報、特表昭63-501369号公報、特開平3-234717号公報、特開平3-234718号公報などに記載もしくは開示されている如く、ジルコニウム系またはハフニウム系などのメタロセンと、好ましくはメチルアルミノキサンなどを組み合わせて触媒活性を高めたものを重合触媒として用いて重合製造されたものである。

【0041】また、メタロセン重合触媒以外の金属重合触媒を用いて重合製造したポリエチレン系樹脂としては、例えばチーグラー法、フィリップス法などを用いて重合製造した各種のポリエチレン系樹脂を挙げることができる。

【0042】本発明の実施に用いられる裏樹脂層用のポリエチレン系樹脂としては、予め溶融・混合して調製したコンパウンド樹脂が好ましい。低密度ポリエチレン樹脂あるいは中密度ポリエチレン樹脂と高密度ポリエチレ

ン樹脂とを予め溶融・混合してコンパウンド樹脂を調製する方法としては、単純溶融混合法、多段溶融混合法等を用いることができる。例えば、押し出し機、二軸押し出し機、加熱ロール練り機、バンバリーミキサー、加圧ニーダー等を用いて、所定量の低密度あるいは中密度ポリエチレン樹脂と高密度ポリエチレン樹脂、更に必要に応じて酸化防止剤、滑剤等の各種の添加剤を加えて溶融・混合した後、その混合物をペレット化する方法が有利に用いられる。

【0043】本発明における画像材料用支持体に用いられる表樹脂層中および裏樹脂層中の熱可塑性樹脂としては、好ましくはポリオレフィン樹脂、特に好ましくはポリエチレン系樹脂であって、この場合には、表樹脂層用及び裏樹脂層用の樹脂組成物を溶融押し出し機に使用して、走行する基紙上にそのスリットダイからフィルム状に流延して被覆する、いわゆる溶融押し出しコーティング方式によって製造される。通常は、走行する基紙上に溶融押し出し機を用いて、そのスリットダイから溶融した樹脂組成物をフィルム状に押し出し、流延して被覆し、加圧ロールと冷却ロールとの間で圧着し、冷却ロールから剥離されるという一連の工程で生産される。溶融押し出しコーティングの際、スリットダイとしてはT型ダイ、L型ダイ、フィッシュテイル型ダイのフラットダイが好ましく、スリット開口径は、0.1mm～2mmであることが望ましい。

【0044】本発明における画像材料用支持体の表樹脂層中及び必要に応じて裏樹脂層中には、各種の添加剤を含有せしめることが出来る。支持体の白色度及び画像の鮮鋭度を改良する目的で、特公昭60-3430号公報、特公昭63-11655号公報、特公平1-38291号公報、特公平1-38292号公報、特開平1-105245号公報等に記載もしくは例示の二酸化チタン顔料を含有せしめるのが好ましい。また、二酸化チタンの他に酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウム等の白色顔料、離型剤として、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミド等の脂肪酸アミド、顔料の分散剤及び離型剤として、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、パルミチン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩、特開平1-105245号公報に記載もしくは例示のヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、リン系、硫黄系等の各種酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セリアンブルー、フタロシアニンブルー等のブルー系の顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガンバイオレット等のマゼンタ系の顔料や染料、特開平2-254440号公報に記載もしくは例示の蛍光増白剤、紫外線吸収剤等の各種の添加剤を適宜組み合わせる含有せしめることが出来る。それらの添加剤は、樹脂のマスターバッチあるいはコンパウンドとして含有せしめるのが好ましい。ま

た、プリントの鮮鋭度または白色度あるいは画像材料用支持体の耐熱性、耐光性または離型性の効果的な向上等の点から、酸化チタン等の白色顔料及び蛍光増白剤、着色顔料や着色染料あるいは酸化防止剤、紫外線吸収剤または離型剤等その他の添加剤を下側樹脂層中より最上層中に高濃度に含有せしめるのが好ましい。特に、二酸化チタン顔料の最上層中の含有割合（最上層中の重量に対する割合として）を、9重量%以上、更に12重量%以上、なお更に15重量%以上、特に17重量%以上にすることが好ましい。

【0045】本発明の実施に当り、表・裏の樹脂組成物を基紙にコーティングする前に、基紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すのが好ましい。また、特公昭61-42254号公報に記載の如く、基紙に接する側の熔融樹脂組成物にオゾン含有ガスを吹きつけた後に走行する基紙に樹脂層を被覆しても良い。また、表、裏の樹脂層は逐次、好ましくは連続的に、押し出しコーティングされる、いわゆるタンデム押し出しコーティング方式で基紙に被覆させても良く、必要に応じて裏の樹脂層も二層以上の多層構成で被覆しても良い。また、画像材料用支持体の表樹脂層面は光沢面、特公昭62-19732号公報に記載の微粗面、マット面あるいは絹目面等に加工することが出来、裏樹脂層は通常無光沢面に加工するのが好ましい。

【0046】本発明における画像材料用支持体の表樹脂層の被覆厚さとしては、8~100 μ mの範囲が有用であるが、特に基紙の平滑性に優れる本発明の製造方法によれば樹脂層の被覆厚さを減ずることが可能となり、12~60 μ mの範囲が好ましく、18~40 μ mの範囲が特に好ましい。また、本発明における特に好ましい画像材料用支持体である、樹脂層が少なくとも最下層から成る樹脂層と少なくとも最上層から成る樹脂層を逐次に溶融押し出しコーティングして被覆された多層構成の場合、少なくとも最下層から成る樹脂層の厚さとしては、画像材料及びそのプリントの見た目の光沢感を改良する効果の観点から、表側の全樹脂層厚さの25%以上となる厚さが好ましく、39%以上の厚さが一層好ましく、50%以上の厚さが特に好ましいが、特に制限されるものではない。また、裏側の基紙面は、フィルム形成能ある樹脂を主成分とする裏樹脂層で好ましくは被覆されるが、その樹脂はポリエチレン系樹脂が好ましく、その被覆厚さとしては表側の樹脂層と、特にカールバランスを取る範囲で適宜設定するのが好ましく、一般に8~100 μ mの範囲が有用であるが、好ましくは12~60 μ mの範囲である。

【0047】本発明における画像材料用支持体の表樹脂層面上には、コロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施した後、特開昭61-84643号公報、特開平1-92740号公報、特開平1-102551号公報、特開平1-166035号公報等に記載もしくは例

示のような下引層を塗設することができる。また、本発明における画像材料用支持体の裏樹脂層面上には、コロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施した後、帯電防止等のために各種のバックコート層を塗設することができる。また、バックコート層には、特公昭52-18020号公報、特公昭57-9059号公報、特公昭57-53940号公報、特公昭58-56859号公報、特開昭59-214849号公報、特開昭58-184144号公報等に記載もしくは例示の無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、界面活性剤等を適宜組み合わせる含有せしめることができる。

【0048】本発明における画像材料用支持体は、各種の写真構成層が塗設されてカラー写真印画紙用、白黒写真印画紙用、写植印画紙用、複写印画紙用、反転写真材料用、銀塩拡散転写法ネガ用及びポジ用、印刷材料用等各種の用途に用いることができる。例えば、塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀乳剤層を設けることができる。ハロゲン化銀写真乳剤層にカラーカプラーを含有せしめて、多層ハロゲン化銀カラー写真構成層を設けることができる。また、銀塩拡散転写法用写真構成層を設けることができる。それらの写真構成層の結合剤としては、通常のゼラチンの他に、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、多糖類の硫酸エステル化合物などの親水性高分子物質を用いることができる。

【0049】また、本発明における画像材料用支持体は、各種の熱移行型熱転写記録受像層が塗設されて各種の熱移行型熱転写記録受像材料用支持体として用いることができる。それらの熱移行型熱転写記録受像層に用いられる合成樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、スチレンアクリレート樹脂、ビニルトルエンアクリレート樹脂等のエステル結合を有する樹脂、ポリウレタン樹脂等のウレタン結合を有する樹脂、ポリアミド樹脂等のアミド結合を有する樹脂、尿素樹脂等の尿素結合を有する樹脂、その他ポリカプロラクタム樹脂、スチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂等を挙げられる。これら樹脂に加えて、これらの混合物もしくは共重合体等も使用できる。

【0050】本発明に係わる熱移行型熱転写記録受像層中には、上記合成樹脂の他に離型剤、顔料等を加えても良い。上記離型剤としては、ポリエチレンワックス、アミドワックス、テフロン（登録商標）パウダー等の固形ワックス類、弗素系、リン酸エステル系界面活性剤、シリコーンオイル類等が挙げられる。これら離型剤の中でシリコーンオイルが最も好ましい。上記シリコーンオイルとしては、油状の物も使用できるが、硬化型のものが好ましい。硬化型のシリコーンオイルとしては、反応硬

化型、光硬化型、触媒硬化型等が挙げられるが、反応硬化型のシリコンオイルが特に好ましい。反応硬化型シリコンオイルとしては、アミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル等が挙げられる。上記反応性シリコンオイルの添加量は、受像層中に0.1～20重量%が好ましい。上記顔料としては、シリカ、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛等の体質顔料が好ましい。また、受像層の厚さとしては、0.5～20 μm が好ましく、2～10 μm が更に好ましい。

【0051】本発明における画像材料用支持体は、各種のインク受像層が塗設されて各種のインクジェット記録材料用支持体として用いることができる。それらのインク受像層中にはインクの乾燥性、画像の鮮鋭性等を向上させる目的で各種のバインダーを含有せしめることができる。それらのバインダーの具体例としては、石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、酵素処理ゼラチン、ゼラチン誘導体、例えばフタル酸、マレイン酸、フマル酸等の二塩基酸の無水物と反応したゼラチン等の各種のゼラチン、各種ケン化度の通常のポリビニルアルコール、カルボキシ変性、カチオン変性及び両性のポリビニルアルコール及びそれらの誘導体、酸化澱粉、カチオン化澱粉、エーテル化澱粉等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジウムハライド、ポリアクリル酸ソーダ、アクリル酸メタクリル酸共重合体塩、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルエーテル、アルキルビニルエーテル・無水マレイン酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体及びそれらの塩、ポリエチレンイミン等の合成ポリマー、スチレン・ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート・ブタジエン共重合体等の共役ジエン系共重合体ラテックス、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル・マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体等の酢酸ビニル系重合体ラテックス、アクリル酸エステル重合体、メタクリル酸エステル重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、スチレン・アクリル酸エステル共重合体等のアクリル系重合体または共重合体のラテックス、塩化ビニリデン系共重合体ラテックス等あるいはこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス、メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化合成樹脂系等の水性接着剤及びポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル・酢酸ビニルコーポリマー、ポリビニルブチラル、アルキッド樹脂等の合成樹脂系接着剤、特公平3-24906号公報、特開平3-281383号公報、特願平4-240725号公報に記載もしくは例示のアルミナゾル、シリカゾル等の無機系バインダー等をあげることができ、これらを単独あるいは併用して含有せしめることができる。

【0052】本発明に係わるインクジェット記録材料のインク受像層中には、バインダーの他に各種の添加剤を含有せしめることができる。例えば、界面活性剤として、長鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、長鎖、好ましくは分枝アルキルスルフォコハク酸エステル塩などのアニオン系界面活性剤、長鎖、好ましくは分岐アルキル基含有フェノールのポリアルキレンオキサライドエーテル、長鎖アルキルアルコールのポリアルキレンオキサライドエーテル等のノニオン系界面活性剤、特公昭47-9303号公報、米国特許3,589,906号明細書等に記載のフルオロ化した界面活性剤など、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤、ポリマーの硬膜剤として、活性ハロゲン化合物、ビニルスルホン化合物、アジリジン化合物、エポキシ化合物、アクリロイル化合物、イソシアネート化合物等の硬膜剤、防腐剤として、特開平1-102551号公報に記載もしくは例示のP-ヒドロキシ安息香酸エステル化合物、ベンズイソチアゾロン化合物、イソチアゾロン化合物等、特開昭63-204251号公報、特開平1-266537号公報等に記載もしくは例示の着色顔料、着色染料、蛍光増白剤など、黄変防止剤としてヒドロキシメタンスルホン酸ソーダ、P-トルエンスルフィン酸ソーダ等、紫外線吸収剤として、ヒドロキシジアルキルフェニル基を2位に有するベンゾトリアゾール化合物など、酸化防止剤として、特開平1-105245号公報に記載もしくは例示のポリヒンダードフェノール化合物など、鉛筆加筆剤として、澱粉粒、硫酸バリウム、二酸化珪素等の有機または無機の粒子径0.2～5 μm の微粒子、特公平4-1337号公報等に記載もしくは例示のオルガノポリシロキサン化合物、pH調節剤として、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、硫酸、塩酸、リン酸、クエン酸など、オクチルアルコール、シリコン系消泡剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせる含有せしめることができる。

【0053】

【実施例】以下に、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、実施例において示す「部」および「%」は、特に明示しない限り、重量部および重量%を示す。

【0054】実施例1～15および比較例1～6

<基紙の製造>広葉樹漂白クラフトパルプ85重量部及び広葉樹漂白サルファイトパルプ15重量部から成る混合パルプを、叩解後のパルプの重量平均繊維長(JAPANTAPPI 紙パルプ試験方法No. 52-89「紙及びパルプ繊維長試験方法」に準拠して測定した)が、0.55mmとなるように叩解し、窒素含有量が0.30重量%のカチオン化澱粉(日本食品加工株式会社製商品名「ネオタック#130」)を0.50重量部添加した。さらに、アニオン化ポリアクリルアミド0.20

重量部、アルキルケテンダイマー乳化物（ケテンダイマー一分として）0.40重量部、ポリアミンポリアミドエピクロルヒドリン樹脂0.40重量部および適当量の蛍光増白剤、青色染料、赤色染料を添加してパルプスラリーを調製した。これを、0.5重量%のパルプスラリーとした後、抄幅5000mm、抄紙速度200m/分で長網抄紙機を用いて製造した。以上の条件で製造した基紙をポリビニルアルコール（PVA117：クラレ社製）3部および水97部からなるサイズプレス液を用いて25g/m²含浸した後、ドライヤーを通過せしめて、基紙の坪量170g/m²、水分が8%となるように乾燥し密度0.71g/cm³の基紙とした後、以下の条件（表1参照）によりカレンダー処理し、実施例1～15および比較例1～6の画像材料用支持体に用いられる基紙を製造した。

【0055】実施例1～3では、硬度Hs84度で表面粗さ0.3Sの180℃に加熱された金属ロールと、硬度91ShAの樹脂ベルトを外層とし、内部に70mm幅のシューを有するシューロール（バルメット社製 商品名「SymBe1t」ロール）からなるロングニップカレンダーを用いて、表1記載のカレンダー加圧条件でカレンダー処理した。なお、表1記載のカレンダー加圧条件は、カレンダー処理される基紙の単位幅（1m）あたりに加えられる加重（kN）としてkN/mの単位で記載されている。上記のカレンダー処理後、ロングニップカレンダーの加熱された金属ロール面に接した面をオモテ面として、実施例1～3の画像材料用支持体に用いられる基紙とした。

【0056】また実施例4～8では、実施例1または実施例2と同様のロングニップカレンダーによるカレンダー処理した後、続けて、硬度Hs84度で表面粗さ0.3Sの金属ロールと同様の金属ロールからなるハードニップカレンダーによるカレンダー処理を追加して行った。このときのカレンダー加圧条件は表1記載の通りである。カレンダー処理後、ロングニップカレンダーの加熱された金属ロール面に接した面をオモテ面として、実施例4～8の画像材料用支持体に用いられる基紙とした。

【0057】さらに実施例9～13では、まず硬度Hs84度で表面粗さ0.3Sの金属ロールと同様の金属ロールからなるハードニップカレンダーによるカレンダー処理を実施した後、続けて、実施例1または実施例2と同様のロングニップカレンダーによるカレンダー処理を実施した。このときのカレンダー加圧条件は、表1記載の通りである。カレンダー処理後、ロングニップカレンダーの加熱された金属ロール面に接した面をオモテ面として、実施例9～13の画像材料用支持体に用いられる基紙とした。

【0058】また実施例14では、実施例2と同様のロングニップカレンダーによるカレンダー処理を実施し、

ロングニップカレンダーの加熱された金属ロール面に接した面をウラ面として実施例14の画像材料用支持体に用いられる基紙とした。

【0059】さらに実施例15では、実施例13と同様のハードニップカレンダーとロングニップカレンダーを組み合わせたカレンダー処理を実施した後、ロングニップカレンダーの加熱された金属ロール面に接した面をウラ面として、実施例15の画像材料用支持体に用いられる基紙とした。

【0060】比較例1～4では、硬度Hs84度で表面粗さ0.3Sの金属ロールと同様の金属ロールからなるハードニップカレンダーによるカレンダー処理を、表1記載のカレンダー加圧条件により実施した。カレンダー処理後、比較例1～4の画像材料用支持体に用いられる基紙とした。

【0061】また比較例5では、硬度Hs84度で表面粗さ0.3Sの180℃に加熱された金属ロールと硬度90ShDの弾性ロール（エラグラス製）からなるソフトカレンダーによるカレンダー処理を、表1記載のカレンダー加圧条件で行い、加熱された金属ロール面に接した面をオモテ面として比較例5の画像材料用支持体に用いられる基紙とした。

【0062】比較例6では、硬度Hs84度で表面粗さ0.3Sの金属ロールと同様の金属ロールからなるハードニップカレンダーによるカレンダー処理を行った後、さらに硬度Hs84度で表面粗さ0.3Sの180℃に加熱された金属ロールと硬度90ShDの弾性ロール（エラグラス製）からなるソフトニップカレンダーによるカレンダー処理を表1記載のカレンダー加圧条件で行って、加熱された金属ロール面に接した面を表面として、比較例6の画像材料用支持体に用いられる基紙とした。

【0063】＜ウラ面樹脂層の形成＞次に、画像形成層を塗設する側とは反対側の紙面（ウラ面）をコロナ放電処理した後、該ウラ面に低密度ポリエチレン樹脂（密度＝0.924g/cm³、MFR＝1g/10分）30重量部と高密度ポリエチレン樹脂（密度＝0.967g/cm³、MFR＝15g/10分）70重量部から成るコンパウンド樹脂組成物を樹脂温度320℃で25μmの樹脂厚さに紙の走行速度200m/分で溶融押出コーティングした。この際、冷却ロールは、液体ホーニング法で粗面化されたもの使用し、下記バック層を塗設した。

【0064】バック層は、ウラ面樹脂層にコロナ放電処理後、以下のバック層用塗液をオンマシン塗布した。乾燥重量分として、コロイダルシリカ：スチレン系ラテックス＝1：1から成り、さらにポリスチレンスルホン酸ソーダ0.021g/m²の他、適量の塗布助剤などを含むバック層用塗液をラテックス分（固形重量計算で）として0.21g/m²になる塗布量で塗設した。

【0065】＜オモテ面樹脂層の形成＞引き続き、基紙のオモテ面をコロナ放電処理した後、該オモテ面に低密度ポリエチレン樹脂47.5重量%、含水酸化アルミニウム（対二酸化チタンに対して Al_2O_3 分として0.75重量%）で表面処理したアナターゼ型二酸化チタン顔料50重量%とステアリン酸亜鉛2.5重量%からなる二酸化チタン顔料のマスタバッチ20重量部、低密度ポリエチレン樹脂55重量部と高密度ポリエチレン樹脂25重量部からなる樹脂組成物を樹脂温度325℃で20 μm の厚さに基紙の走行速度200m/分で溶融押し出しコーティングした。その際、該樹脂被覆紙の二酸化チタン顔料を含む樹脂層のオモテ面は鏡面に、ウラ面樹脂層の面質は紙の如きマット面に加工した。

【0066】このようにして得られた、実施例1～15の本発明の画像材料用支持体、および比較例1～6の本発明外の画像材料用支持体の各試料について、下記の各試験方法により、嵩高さ（密度）、クレータ状細孔、面質感、表面粗さおよびこわさ（剛度）を測定した。

【0067】評価項目

＜密度（嵩高さ）＞カレンダー処理後の画像材料用支持体の基紙について、JIS P8118に準じて厚さと密度を測定、算出した。なお、基紙一枚の嵩（比容積）は密度が低いほど高くなり、一般に同一基紙を複数枚重ね合わせて測定した場合でも、低密度な基紙ほど嵩高な状態を示す。

【0068】＜クレータ状細孔＞樹脂被覆された画像材料用支持体の表面の2cm四方を、光学顕微鏡（10倍）により拡大観察し、直径10 μm 以上のクレータ状細孔（ピンホール）について単位面積当たりの発生個数をカウントした。その個数によりグレード分けを行い、クレータ状細孔（ピンホール）が確認できない良好なものを6、ピンホールが著しく多いものを1として6段階にグレード分けした。画像材料用支持体のクレータ状細孔（ピンホール）が多いと、光沢など外観上の

品質低下や、記録画像再現性の低下など多くの支障をきたす事となる。そのため画像材料用支持体としてはグレード3以上が必要であり、高品質な画像材料用支持体として好ましくはグレード4以上が必要である。

【0069】＜面質感＞樹脂被覆された画像材料用支持体に、主にゼラチンからなる画像記録材料を塗布してオモテ面の面質感を評価した。評価は目視官能評価により行い、高光沢性があり均質性に優れ、高い面質感を与えるものをグレード6に、光沢性が低くまた均質性に劣り、低品位な面質感を与えるものをグレード1として6段階のグレード分けを行った。画像材料用支持体としてはグレード3以上が必要であり、高品質な画像材料用支持体として好ましくはグレード4以上が必要である。

【0070】＜表面粗さ（Sra）＞小坂研究所製3次元表面粗さ計により、カットオフ0.8mm、X測定長さ20.8mm、Y送りピッチ0.5mm、測定本数16の条件で、樹脂被覆された画像材料用支持体のオモテ面（画像記録材料の塗布面）を測定した。この際の中心面平均粗さ（Sra）値が、0.14 μm 以下であることが好ましい。上記のSra値は、画像材料用支持体の表面の光沢に影響する微細な凹凸を表す指標であり、この値が0.14 μm を超えると記録画像材料塗布面の凹凸が大きくなり光沢感が得られず、記録画像の品位が低下してしまう。

【0071】＜テーパー剛度（こわさ）＞樹脂被覆された画像材料用支持体の剛度を、JIS P8125に従って、こわさ試験方法（テーパー剛度）により測定した。この値が1.72mN・m以下では実用上問題が生じる。

【0072】このようにして得られた各試験方法による試験結果を表1に示す。

【0073】

【表1】

	カレンダーシーケンス/加工条件		密度 ^a g/cm ³	クレータ状細孔		面質感	表面粗さ (Sra) μm	こわさ (テーパー剛度) mN・m
	1段目 カレンダー	2段目 カレンダー		グレード	グレード			
実施例1	long 150		0.72	3	3	0.163	2.55	
実施例2	long 350		0.74	3	4	0.140	2.45	
実施例3	long 550		0.78	4	5	0.136	2.28	
実施例4	long 150	hard 80	0.75	4	4	0.138	2.26	
実施例5	long 150	hard 120	0.83	4	4	0.136	2.16	
実施例6	long 350	hard 120	0.90	5	5	0.133	2.08	
実施例7	long 350	hard 180	0.93	6	6	0.126	1.96	
実施例8	long 350	hard 240	1.00	6	6	0.120	1.70	
実施例9	hard 80	long 150	0.78	4	4	0.138	2.16	
実施例10	hard 120	long 150	0.85	5	5	0.134	2.08	
実施例11	hard 120	long 350	0.91	5	6	0.130	1.96	
実施例12	hard 180	long 350	0.95	6	6	0.122	1.88	
実施例13	hard 240	long 350	1.02	6	6	0.119	1.67	
実施例14	inv. long 350		0.76	1	1	0.175	2.35	
実施例15	hard 240	inv. long 350	0.95	3	2	0.143	1.86	
比較例1	hard 80		0.75	2	2	0.148	2.18	
比較例2	hard 120		0.83	3	3	0.135	1.96	
比較例3	hard 180		0.95	5	4	0.124	1.57	
比較例4	hard 240		1.00	6	5	0.116	1.47	
比較例5	soft 400		0.85	3	3	0.140	1.77	
比較例6	hard 180	soft 400	1.03	5	4	0.120	1.57	

注) long: ロングニップカレンダー（金属ロール接触面を基紙のオモテ面に用いる）
inv. Long: ロングニップカレンダー（金属ロール接触面を基紙のウラ面に用いる）
hard: ハードニップカレンダー
soft: ソフトカレンダー（金属ロール接触面を基紙のオモテ面に用いる）

【0074】<評価>実施例1～3では、ロングニップカレンダーを使用することにより密度上昇を抑えて嵩と剛度（こわさ）を維持しながら、面質感に優れ、クレーター状細孔についても実用上問題のない画像材料用支持体が得られた。

【0075】また、実施例4～8ならびに実施例9～13はロングニップカレンダーとハードニップカレンダーを併用した場合の結果であり、ハードニップカレンダーの使用により実施例1～3に比べて若干の密度上昇と剛度低下となるものの、クレーター状細孔が少なく、高い面質感で平滑性に優れる結果となった。特に、支持体基紙密度が本発明範囲の $0.75 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ にある場合、画像支持体用基紙として望まれる剛度（こわさ）を十分に維持しつつ、かつ高品位な画像材料用支持体として望ましい面質を両立したものとなった。

【0076】一方、比較例1～4に示した従来のハードニップカレンダーのみによるカレンダー処理では、画像材料用支持体の基紙に必要な面質感や平滑性を得ようとした場合、大きな密度上昇による嵩の低下と剛度の低下が避けられず、高い面質感と高い剛度を同時に両立することは難しい結果となった。

【0077】また、比較例5のソフトカレンダーによる処理や、比較例6に示したハードニップカレンダーとソフトカレンダーを併用したカレンダー処理では、ソフトカレンダーの効果によって、比較例1～4のハードニップカレンダーのみの場合に比べて密度の上昇と剛度（こわさ）の低下は抑えられているが、本発明のロングニップカレンダーを用いる方法に比べて密度上昇と剛度の低下が大きく、高い剛度で十分な質感を持った画像材料用支持体が得られているとはいえない。これは何れの場合も、良好な面質を得るためには高い加圧条件でカレンダー処理せざるを得ず、またロングニップカレンダーに比べニップ長さが著しく短いニップ部のニップ面圧が非常に高くなり、基紙への加重が増大した状態でカレンダー処理が行われるためと考えられる。従って高い面質感や平滑性を得ようと加圧条件を厳しくした場合、平滑性や面質感の向上と同時に密度上昇による嵩や剛度の低下が避けられない。さらに、ソフトカレンダーの場合、対向する加熱された金属ロールの持つ熱によるカレンダー効果は、ニップ滞留時間の短さが原因で、ロングニップカレンダーほど有効には働かないものと思われ、そのため画像材料用支持体の基紙として十分な質感を持ったものが得られにくい結果となっている。

【0078】また、本発明の方法によるハードニップカレンダーとロングニップカレンダー処理順序（カレンダーシーケンス）に関しては、実施例4～8と実施例9～13を比べてわかるように、ハードニップカレンダーによるカレンダー処理を先に行ったシーケンスの方が、クレーター状細孔、面質感、表面粗さのいずれもが優れる結果が得られている。これは、多少の密度上昇は伴う

が、まず前段のハードニップカレンダーによって、カレンダー処理前の基紙にある大きな凹凸が有る程度優先的に平坦化される。続く後段のロングニップカレンダーでは、低いニップ面圧ながら高い温度と長いニップ滞留時間の効果によって、基紙層の表層部分の方が内部に比べて優先的に圧縮変形されやすくなるため、基紙の表層付近が密度上昇を担いつつ平滑性を向上する一方、基紙内部では密度上昇が充分抑えられるため、基紙全体としては密度を犠牲にすることなく良好な面質感や平滑性が達成されるものと思われる。これに対し、前段をロングニップカレンダー、続く後段をハードカレンダーとしたシーケンスの場合、ロングニップカレンダーに特徴的な低いニップ面圧では基紙の大きな凹凸を優先的に解消するほどには至らず、また、基紙の表層付近が既に密度上昇した状態で後段のハードニップカレンダーに投入されるためハードニップカレンダーによる平滑化の効果が減ずるものと考えられる。

【0079】実施例14ならびに実施例15は、それぞれ実施例2または実施例13と同様のカレンダー加圧条件による実施例であるが、何れも、ロングニップカレンダーのシューロールの樹脂ベルトに接した面を画像材料用支持体基紙のオモテ面（加熱された金属ロールに接した面をウラ面）として、画像記録材料を塗布したものである。ここで、シューロールを構成する樹脂ベルトは、著しいニップ長さを達成する目的で、主たる素材として柔軟な弾性体である樹脂を使用しており、その表面性は金属ロール表面程の高い平滑性を有していない。また、カレンダーニップ部では、ニップ部で起こる転写効果により、樹脂ベルト自体の表面性が直接に画像材料用支持体基紙の平面性に影響する。そのため、シューロールの樹脂ベルトに接した面をオモテ面として画像記録材料を塗布した場合、クレーター状細孔や面質感、表面粗さなどの点から画像材料用支持体として劣る結果となっている。

【0080】

【発明の効果】本発明の加熱された金属ロールとシューロールとから成るロングニップカレンダー装置を用いるカレンダー処理方法が、特に有効な理由として以下が考えられる。まず、通常のハードニップカレンダー装置やソフトカレンダー装置に比べ格段にニップ幅を広くできるため、ニップ滞在時間が著しく延長され、これにより加熱された金属ロールと接触する基紙の受熱量が著しく高まる事となり、加熱ロールを有する通常のカレンダー装置を大きく上回って基紙が塑性変形を受けやすい状態が得られる。加えて、著しく長いニップ長さのため低いニップ面圧によるカレンダー処理となり、熱とニップ圧力の影響を受けやすい基紙の表面近傍が優先的に圧縮、平滑化されるため、通常では避け得ない基紙の密度上昇を回避しつつ満足すべき高い面質と剛度（こわさ）の両面に優れた画像材料用支持体というこれまで相反してい

た特性が高いレベルで両立できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ロングニップカレンダー装置の概略図

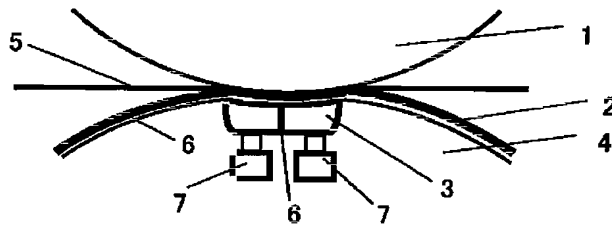
【図2】ソフトカレンダー装置の概略図

【符号の説明】

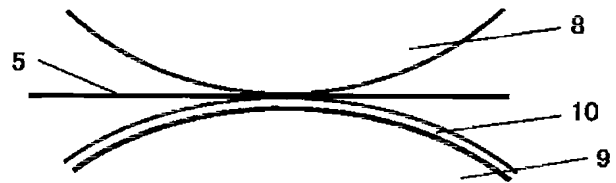
- 1 加熱された金属ロール
- 2 樹脂ベルト
- 3 シュー

- 4 シューロール
- 5 基紙
- 6 潤滑用オイル
- 7 加圧シリンダー
- 8 加熱された金属ロール
- 9 ソフトカレンダーロール
- 10 ロールカバー樹脂

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

// D 2 1 H 25/04
27/30

D 2 1 H 27/30
B 4 1 M 5/26

C
1 0 1 H

Fターム(参考) 2H023 FA03 FA04 FA12 FA13
2H086 BA21 BA24 BA41 BA44
2H111 CA02 CA05 CA12 CA23 CA30
CA46 DA00
4F100 AA21H AK01B AK01C AK05
AK06 AL05 BA03 BA06 BA10B
BA10C BA13 CA13 DD07B
DG10A EJ55 GB90 JA13A
JB16B JB16C JK01 JK15
JL01 YY00A YY00B
4L055 AA03 AC06 AC08 AG64 AH13
AJ01 AJ02 AJ03 BE02 BE13
CG12 CH02 CH03 EA06 EA08
FA11 FA16 GA32